

Verfahren zur Herstellung von Ethern, Estern oder Säureanhydriden

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethern, Estern oder Säureanhydriden, bei dem man einen unter Salzen organischer oder sauerstoffhaltiger anorganischer Säuren oder Alkoholaten ausgewählten ersten Reaktanden mit einem unter
10 anorganischen oder organischen Säurehalogeniden und Alkylhalogeniden ausgewählten zweiten Reaktanden umsetzt. Es kann sich bei den Estern um solche organischer oder anorganischer Säuren, bei den Säureanhydriden um solche organischer Säuren, insbesondere Carbonsäureanhydride, oder gemischte Anhydride organischer und
15 sauerstoffhaltiger anorganischer Säuren handeln.

Ein derartiges Verfahren ist z. B. die Herstellung von Ethern oder Estern durch die Williamsonsche Synthese oder die Herstellung gemischter Säureanhydride durch Umsetzung eines Salzes einer
20 ersten Säure mit dem Halogenid einer zweiten Säure. Das bei diesen Synthesen als Koppelprodukt gebildete Halogenidsalz ist in vielen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Ein technisch bedeutsames Beispiel ist die Umsetzung von Natrium-
25 oder Ammoniumbenzoat mit Phosphor(III)chlorid zu Tribenzoylphosphit und Natrium- bzw. Ammoniumchlorid. Das Tribenzoylphosphit kann dann mit Triscyanomethylhexahydrotriazin umgesetzt und das Umsetzungsprodukt zu N-Phosphonomethylglycin hydrolysiert werden, welches unter dem Namen Glyphosate bekannt und ein in großen Um-
30 fang eingesetztes Totalherbizid ist. Für die angesprochene weitere Umsetzung des Tribenzoylphosphits ist die vorhergehende vollständige Abtrennung des gebildeten Natrium- oder Ammoniumchlorids zweckmäßig.

35 Bollmacher, H. und Satori, P. beschreiben in Chemiker-Zeitung 107 (1983) Nr. 4, S. 121-126 die Herstellung von Tribenzoylphosphit. Dabei wird Natriumbenzoat in wasserfreiem Ether suspendiert und mit Phosphor(III)chlorid versetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert und durch Behandeln mit Hexan
40 werden mitgebildete Nebenprodukte entfernt.

Zwar ist die Entfernung des unlöslichen Halogenidsalzes aus der Lösung des gewünschten Ethers, Esters oder Säurehalogenids durch Filtration möglich. Die Filtration bereitet jedoch vor allem im großtechnischen Maßstab Probleme. Bei Umsetzungen der beschriebenen Art, bei denen ein Reaktand ein unlöslicher Feststoff ist während der andere Reaktand gelöst in einer flüssigen Phase vorliegt, findet die chemische Reaktion an der Oberfläche oder in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche des festen Reaktanden statt. Das unlösliche Reaktionsprodukt bildet sich an der Oberfläche des festen Reaktanden. Die Kontaktstellen zwischen dem vorgelegten festen Reaktanden und dem sich bildenden unlöslichen Reaktionsprodukt sind äußerst fragil. Außerdem nimmt das Volumen des festen Reaktanden im Verlauf der Reaktion stetig ab, so dass am Ende der Umsetzung lediglich ein loses Agglomerat des unlöslichen Reaktionsproduktes vorliegt. Vielfach bildet das an der Oberfläche des festen Reaktanden aufwachsende Reaktionsprodukt poröse Strukturen, deren mechanische Festigkeit gering ist. Bereits kleine mechanische Belastungen reichen aus, um das unlösliche Reaktionsprodukt von der Oberfläche des festen Reaktanden zu lösen bzw. das lose Agglomerat des unlöslichen Reaktionsproduktes zu zerstören. Intensives Rühren bei der Umsetzung führt zur Bildung sehr feiner und damit schlecht filtrierbarer Feststoffe. Diese Nachteile sind umso ausgeprägter, je größer die Ansatzgröße gewählt ist, da sich der Abrieb infolge der größeren Scherung am Rührer bei großen Ansätzen verstärkt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein eingangs genanntes Verfahren anzugeben, bei dem das unlösliche Halogenidsalz auf einfache Weise im Wesentlichen quantitativ abgetrennt werden kann.

Die DE-A 31 29 379 offenbart eine Vorgehensweise zur weiteren Umsetzung eines ausgefällten Farbstoff oder Farbstoffzwischenproduktes. Das Vorprodukt wird abfiltriert und gewaschen; die Umsetzung zum Endprodukt erfolgt ohne Zwischenstufe in dem bei der Filtration gebildeten Festbett des Vorproduktes. Die Druckschrift befasst sich ausschließlich mit Farbstoffen bzw. Farbstoffzwischenprodukten. Probleme mit der Filtrierbarkeit des gebildeten unlöslichen Reaktionsproduktes sind nicht angesprochen.

Erfindungsgemäß wird die gestellte Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, bei dem man einen auf einem Filterorgan angeordneten Kuchen des ersten Reaktanden mit einer Lösung des zweiten Reaktanden durchströmt, so dass das gebildete unlösliche Halogenidsalz auf dem Filterorgan zurückbleibt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren verbleibt das bei der Umsetzung gebildete Halogenidsalz auf dem Filterorgan und wird somit keinen Scherkräften durch Rührer, Pumpen und dergleichen ausgesetzt. Die Bildung feiner Teilchen wird stark zurückgedrängt. Der gewünschte
5 Ether, Ester oder das Säureanhydrid werden als Filtrat in Form einer Lösung erhalten, aus der der Ether, Ester oder das Säureanhydrid gewünschtenfalls isoliert werden kann. Vorzugsweise setzt man jedoch die Lösung als solche in weiteren Umsetzungen ein.

- 10 Das Lösungsmittel, in dem der zweite Reaktand gelöst ist, wird so ausgewählt, dass es gegenüber den eingesetzten Reaktanden und Reaktionsprodukten inert ist und das bei der Umsetzung gebildete Halogenidsalz darin unlöslich ist. Für die Zwecke der vorliegenden Anmeldung bedeutet "unlöslich" eine Löslichkeit von weniger
15 als 1 g/100 ml bei Reaktionstemperatur.

Als Filterorgan eignen sich beispielsweise Bandfilter, Drehfilter, Filterpressen oder bevorzugt Saug-, Druck- oder Vakuumnutzen sowie Teller- oder Scheibenfilter.

20

- Die Art des Durchströmens des Kuchens des ersten Reaktanden mit der Lösung des zweiten Reaktanden unterliegt keinen Einschränkungen. So kann man die Lösung schwallweise oder kontinuierlich auf den Kuchen aufbringen und durch die Wirkung der Schwerkraft ab-
25 laufen lassen, mittels Druck durch den Kuchen pressen oder durch Anlegen eines Vakuums an der abgewandten Seite des Filterorgans absaugen. Zweckmäßigerweise erfolgt die Aufgabe so, dass sich eine Flüssigkeitssäule über dem Kuchen bildet, um eine gleichmäßige Durchdringung des Kuchens zu erreichen. Alternativ kann man
30 den Kuchen von unten durch das Filterorgan mit der Lösung fluten und die Lösung anschließend über das Filterorgan wieder absaugen, wobei dieser Vorgang vorzugsweise ein- oder mehrfach wiederholt wird.

- 35 Die Reaktionstemperatur wird in Abhängigkeit von der Reaktivität der Reaktanden zweckmäßigerweise so gewählt, dass der zweite Reaktand und das Reaktionsprodukt im Lösungsmittel ausreichend löslich sind; sie ist nach oben durch den Siedepunkt des Lösungsmittels begrenzt. Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen unter
40 100 °C und beträgt vorzugsweise 0 bis 50 °C.

- Geeignete Salze organischer oder sauerstoffhaltiger anorganischer Säuren sind die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer Carbonsäuren oder
45 Sulfonsäuren. Hierzu zählen C₁-C₁₈-Alkancarbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, sowie ein- oder zweikernige aromatische Carbonsäuren mit gegebenenfalls ein oder zwei unter

Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel ausgewählten Ringheteroatomen, die ein bis vier unabhängig unter C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro oder Halogen ausgewählte Substituenten tragen können, wie Benzoessäure, Naphthoesäure oder Pyridincarbonsäure.

5

Geeignete Alkoholate sind die Alkali- oder Erdalkalisalze von Alkoholen oder Phenolen. Hierzu zählen geradkettige oder verzweigte C₁-C₁₈-Alkanole, wie Methanol oder Ethanol sowie ein- oder zweikernige aromatische Hydroxyverbindungen, die wie vorstehend substituiert sein können.

10

Unter den Alkalimetallsalzen sind im Allgemeinen die Natrium- und Kaliumsalze bevorzugt. Besonders bevorzugt sind auch die Ammoniumsalze, die sich von Ammoniak und Aminen ableiten können. Dazu zählen beispielsweise Tetra-C₁-C₁₈-Alkylammoniumsalze, wobei die Alkylreste gleiche oder verschiedene Bedeutung aufweisen können. Salze mit unsubstituierten Ammoniumionen eignen sich besonders.

Geeignete anorganische Säurehalogenide sind insbesondere Chloride wie beispielsweise Phosphor(III)chlorid, Phosphor(V)chlorid, Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid. Geeignete organische Säurechloride sind aliphatische, aromatische oder heteroaromatische Säurehalogenide, insbesondere die -chloride. Hierzu zählen die Halogenide von C₁-C₁₈-Alkylcarbon- und Sulfonsäuren, wie Acetylchlorid, Propionylchlorid oder Methansulfonsäurechlorid, sowie die Halogenide ein- oder zweikerniger aromatischer Carbonsäuren oder Sulfonsäuren, die wie vorstehend substituiert sein können, wie Benzoylchlorid, Benzolsulfonsäurechlorid oder p-Toluolsulfonsäurechlorid.

20

Geeignete Alkylhalogenide sind primäre, sekundäre oder tertiäre Alkylchloride, -bromide oder -iodide. Hierzu zählen geradkettige oder verzweigte C₁-C₁₈-Alkylhalogenide wie Methylchlorid, Ethylchlorid oder tert-Butylchlorid.

30

Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Octan, iso-Octan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Alkylbenzole mit bis zu drei C₁-C₄-Alkylresten am aromatischen Kern, wie Toluol, o-, m- und p-Xylol und deren Gemische; halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2-Trichlorethan, Chlorbenzol, Perchlorethylen, 1,2-Dichlorpropan; fluorierte Kohlenwasserstoffe, wie Fluorbenzol oder Fluoralkyl-substituierte Benzole; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan, Diethylenglycoldimethylether; Ketone, wie Aceton,

35

40

45

Cyclohexanon, Methylisobutylketon; oder Estern, wie Ethylacetat; organische Nitroverbindungen, wie Nitromethan oder Nitrobenzol.

Das Lösungsmittel kommt vorzugsweise in im Wesentlichen wasser-
5 freier Form zum Einsatz, d. h. der Wassergehalt des Suspensions-
mediums beträgt vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%, insbesondere
weniger als 0,1 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat sich besonders zur Herstellung
10 von Tribenzoylphosphit bewährt, wobei man als ersten Reaktanden
ein Alkalimetallsalz oder das Ammoniumsalz der Benzoesäure und
als zweiten Reaktanden Phosphor(III)chlorid verwendet. Ein ge-
eignetes Lösungsmittel für diese Umsetzung ist 1,2-Dichlorethan.

15 Mit Vorteil erhält man den Kuchen des ersten Reaktanden, indem
man den ersten Reaktanden aus einer Reaktionslösung ausfällt und
die erhaltene Suspension über das Filterorgan abfiltriert und ge-
gebenenfalls ein- oder mehrfach wäscht, z. B. durch Durchströmen
mit einer geeigneten Waschflüssigkeit. So kann man beispielsweise
20 Ammoniumbenzoat ausfällen, indem man eine Lösung von Benzoesäure
in z. B. 1,2-Dichlorethan mit gasförmigem Ammoniak behandelt. Die
Ammoniumbenzoat-Suspension wird über das Filterorgan abfiltriert
und der Ammoniumbenzoat-Filterkuchen dann erfindungsgemäß mit ei-
ner Lösung des zweiten Reaktanden, z. B. einer Lösung von Phos-
25 phor(III)-chlorid in 1,2-Dichlorethan durchströmt.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veran-
schaulicht.

30 Beispiele:

Beispiel 1

In ein Glasdruckrohr mit Fritte von etwa 50 cm Länge und 5,0 cm
35 Durchmesser wurden 389 g (2,80 Mol) Ammoniumbenzoat (Fa. Fluka)
bis zu einer Höhe von 31 cm eingefüllt. Aus einer mit dem Druck-
rohr verbundenen Vorlage wurden mit einer Pumpe 1423 g
1,2-Dichlorethan (DCE) im Kreis über das Ammoniumbenzoat Festbett
gepumpt. Der Fluss durch das Festbett betrug 350 ml min⁻¹ bei ei-
40 nem Druckabfall von 80 mbar. Das Flüssigkeitsvolumen von Rohrlei-
tungen und Festbett war 300 ml. In die Vorlage wurden innerhalb
von 30 Minuten 124,2 g (0,90 Mol) PCl₃ getropft. Der Zulauf zum
Druckrohr wurde auf etwa 10 °C gekühlt, so dass die Temperaturen
im Rohr nicht über 30 bis 35 °C stiegen. Nach Ende der PCl₃-Zugabe
45 wurde weitere 30 Minuten umgewälzt. Analyse: Benzoesäuregehalt im
Filtrat 18,6 %; Filterwiderstand des Ammoniumbenzoats zu Beginn

der Reaktion $1,1 \cdot 10^{10} \text{ mPa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$; Filterwiderstand des Ammoniumchlorids nach Reaktionsende $5,0 \cdot 10^{10} \text{ mPa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$.

Beispiel 2

5

In ein Glasdruckrohr mit Fritte von etwa 10 cm Länge und 5,0 cm Durchmesser wurden 25,8 g (0,19 Mol) Ammoniumbenzoat hergestellt durch Umsetzung einer Lösung von Benzoesäure in DCE mit gasförmigem NH_3 anfiltriert. Aus einer mit dem Druckrohr verbundenen Vorlage wurden mit einer Pumpe 406 g 1,2-Dichlorethan (DCE) im Kreis über das Ammoniumbenzoat Festbett gepumpt. Der Fluss durch das Festbett betrug 50 ml min^{-1} . In die Vorlage wurden innerhalb von 20 Minuten 8,2 g (0,06 Mol) PCl_3 getropft. Die Temperatur der Lösung wurde zwischen 25 bis 30°C gehalten. Nach Ende der PCl_3 -Zugabe wurde weitere 38 Minuten umgewälzt. Analyse: Benzoesäuregehalt im Filtrat 3,11 %; Filterwiderstand des Ammoniumchlorids nach Reaktionsende $2,2 \cdot 10^{13} \text{ mPa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$.

Beispiel 3

20

In ein Glasdruckrohr mit Fritte von etwa 10 cm Länge und 5,0 cm Durchmesser wurden 56,0 g (0,40 Mol) Ammoniumbenzoat (Fa. Fluka) bis zu einer Höhe von etwa 5,5 cm eingefüllt. Aus einer mit dem Druckrohr verbundenen Vorlage wurden mit einer Pumpe 406 g 1,2-Dichlorethan (DCE) im Kreis über das Ammoniumbenzoat Festbett gepumpt. Der Fluss durch das Festbett betrug 170 ml min^{-1} . In die Vorlage wurden innerhalb von 10 Minuten 17,8 g (0,13 Mol) PCl_3 getropft. Die Temperatur der Lösung wurde zwischen 25 bis 30°C gehalten. Nach Ende der PCl_3 -Zugabe wurde weitere 30 Minuten umgewälzt. Analyse: Benzoesäuregehalt im Filtrat 10,04 %; Filterwiderstand des Ammoniumchlorids nach Reaktionsende $3,0 \cdot 10^{11} \text{ mPa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$.

35

119/119/sq

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ethern, Estern oder Säureanhydriden, bei dem man einen auf einem Filterorgan angeordneten Kuchen eines unter Salzen organischer oder sauerstoffhaltiger anorganischer Säuren oder Alkoholaten ausgewählten ersten Reaktanden mit einer Lösung eines unter anorganischen oder organischen Säurehalogeniden und Alkylhalogeniden ausgewählten zweiten Reaktanden durchströmt, so dass das gebildete unlösliche Halogenidsalz auf dem Filterorgan zurückbleibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der zweite Reaktand in einem unter Kohlenwasserstoffen, halogenierten Kohlenwasserstoffen, Ethern, Ketonen oder Estern ausgewählten Lösungsmittel gelöst ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem das Lösungsmittel ausgewählt ist unter 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan und Mischungen davon.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem man als ersten Reaktanden ein Alkalimetallsalz oder das Ammoniumsalz der Benzoessäure und als zweiten Reaktanden Phosphor(III)chlorid verwendet.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man den Kuchen des ersten Reaktanden erhält, indem man den ersten Reaktanden aus einer Reaktionslösung ausfällt und die erhaltene Suspension über das Filterorgan abfiltriert.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/03867

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C45/79 C07F9/141 B01J8/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 03 020411 A (MUNZINGER MANFRED ; BASF AG (DE); FRANKE DIRK (DE); KLOPP INGO (DE)) 13 March 2003 (2003-03-13) examples 1-3	1-5
P, A	EP 1 240 173 B (BASF AG) 18 September 2002 (2002-09-18) example 10	1-5

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 September 2003

Date of mailing of the international search report

29/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/03867

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03020411	A	13-03-2003	DE 10142284 A1	20-03-2003
			WO 03020411 A1	13-03-2003
EP 1240173	B	18-09-2002	AT 240337 T	15-05-2003
			AU 5787301 A	09-07-2001
			BR 0016668 A	08-10-2002
			CA 2395420 A1	05-07-2001
			CN 1390226 T	08-01-2003
			DE 50002226 D1	18-06-2003
			WO 0147938 A1	05-07-2001
			EP 1240173 A1	18-09-2002
			JP 2003519155 T	17-06-2003
			NZ 519593 A	30-05-2003
			US 2003004370 A1	02-01-2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C45/79 C07F9/141 B01J8/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C07F B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	WO 03 020411 A (MUNZINGER MANFRED ; BASF AG (DE); FRANKE DIRK (DE); KLOPP INGO (DE)) 13. März 2003 (2003-03-13) Beispiele 1-3	1-5
P,A	EP 1 240 173 B (BASF AG) 18. September 2002 (2002-09-18) Beispiel 10	1-5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. September 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidernigg, 0

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03020411	A	13-03-2003	DE	10142284 A1	20-03-2003
			WO	03020411 A1	13-03-2003
EP 1240173	B	18-09-2002	AT	240337 T	15-05-2003
			AU	5787301 A	09-07-2001
			BR	0016668 A	08-10-2002
			CA	2395420 A1	05-07-2001
			CN	1390226 T	08-01-2003
			DE	50002226 D1	18-06-2003
			WO	0147938 A1	05-07-2001
			EP	1240173 A1	18-09-2002
			JP	2003519155 T	17-06-2003
			NZ	519593 A	30-05-2003
			US	2003004370 A1	02-01-2003